

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011889274

WPI Acc No: 1998-306184/199827

Composition used in sealant, wire coating, etc. - comprises a low mol.wt. vinylidene fluoride copolymer comprising vinylidene fluoride, and second and third comonomer units

Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS & CO E I (DUPO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10110079	A	19980428	JP 96261077	A	19961001	199827 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96261077 A 19961001

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10110079	A		9 C08L-027/16	

Abstract (Basic): JP 10110079 A

A composition comprises a low mol.wt. VdF copolymer, having Mn of 2,500-15,000, and comprising: (a) vinylidene fluoride, (b) second comonomer unit of formula -CF<sub>2</sub>CFQ- (I); and (c) third comonomer unit of formula -CF<sub>2</sub>CFORf- (II).

The mole ratio of the comonomer units is (15-120):(3.5-32.5):(1.5-4.0).

In (I), Q = F, Cl, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> or OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>.

In (II), Rf = (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR, (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOR, (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOR; and R = 1-6C alkyl.

Also claimed is the manufacturing method of the VdF copolymer comprising contacting the components in the presence of an initiator of formula [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(CF<sub>2</sub>OC(CF<sub>3</sub>)F)<sub>x</sub>COO]<sub>2</sub> (III) at 20-100 deg. C in an inactive solvent.

In (III), x = 1-3.

USE - Used as a polymer component in sealant, wire coating and diaphragm for high temperature and corrosive environment.

ADVANTAGE - The product excels in resistance to heat and corrosion.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A82; G02

International Patent Class (Main): C08L-027/16

International Patent Class (Additional): C08F-214/22; C08F-216-14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110079

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 27/16

C 0 8 F 214/22

C 0 8 F 214/22

// (C 0 8 F 214/22

216: 14)

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-261077

(22) 出願日

平成8年(1996)10月1日

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニーE. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANYアメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
ントン、マーケット・ストリート 1007(72) 発明者 セルゲイ ヴァシリエヴィッチ ソコロフ  
ロシア 198217 セント ペテルスブルグ  
ダチニイ ビーアール. 19 ビルディン  
グ 1 アパートメント 222

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性低分子量フッ化ビニリデンコポリマーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低温で硬化し、耐熱性および耐蝕性シーラント、ならびに保護コーディネイトの成分としての有用なエラストマーの提供。

【解決手段】 ハロゲン化されたオレフィンまたはフッ素化されたエーテルであるコモノマー、およびフッ素化されたエステルであるコモノマーをともなうフッ素化ビニリデンの低分子量コポリマーを含有する組成物およびその製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量2,500~15,000を有する低分子量のフッ化ビニリデンコポリマーを含有する組成物であり、このコポリマーは、

a) フッ化ビニリデン、b) 式

【化1】  $-\text{CF}_2\text{CFQ}-$

【式中、Q=F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OC

F<sub>3</sub>、またはOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>】の第二のコモノマー単位、

c) 式

【化2】  $-\text{CF}_2\text{CFOR}_1'-$

【式中、R<sub>1</sub>'=(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOR、R=C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル】を有する第三のコモノマー単位の共重合単位を有し、このフッ化ビニリデン、第二のコモノマー、および第三のコモノマーの共重合単位のモル比が、それぞれ(15~120):(3.5~32.5):(1.5~4.0)であることを特徴とする組成物。

【請求項2】 QがCF<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 QがOCF<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 QがOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 第三のコモノマーのR基がC<sub>1</sub>アルキル基であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 式

【化3】  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

【n=1~4】のフッ素化されたアルコールをさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 数平均分子量2,500~15,000を有する低分子量のフッ化ビニリデンコポリマーの製造方法であり、このコポリマーが、

a) フッ化ビニリデン、b) 式

【化4】  $-\text{CF}_2\text{CFQ}-$

【式中、Q=F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OC

F<sub>3</sub>、またはOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>】の第二のコモノマー単位、

c) 式

【化5】  $-\text{CF}_2\text{CFOR}_1'-$

【式中、R<sub>1</sub>'=(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOR、R=C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル】を有する第三のコモノマー単位の共重合単位を有し、このフッ化ビニリデン、第二のコモノマー、および第三のコモノマーの共重合単位のモル比が、それぞれ(15~120):(3.5~32.5):(1.5~4.0)であり、式

【化6】

$[\text{C}_2\text{F}_5(\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F})_x\text{COO}]_x$

【式中、x=1~3】の開始剤の存在下、温度20~100℃で、不活性溶剤中で溶液中のフッ化ビニリデン、

および第二、第三コモノマーを接触させることを特徴とする製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温度でゴム状マテリアルを形成するような硬化性を有する、フッ化ビニリデン(VF<sub>2</sub>)の低分子量コポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】高分子量フルオロエラストマーは、優れた耐熱性および耐薬品性を示す。従って、これらは、高温および腐蝕性ガスにさらされる装置中のシール、ワイヤーコーティング、およびダイヤフラムの高分子成分として有用であることが知られている。所望の物性を十分に発展させるために、フルオロエラストマーは、比較的高温、100℃を超えて、架橋剤の存在下で加硫される。コーティングおよびシーラント組成物は、一般に、低温で硬化される低分子量のポリマー組成物を基にしている。高分子量のフルオロエラストマーの耐熱性および耐薬品性を示すが、周囲温度で、好ましくは溶剤のない状態で硬化される利用可能なコーティングおよびシーラント組成物を有することが、望まれる。そのような組成物は、商業的に入手可能ではなかった。

【0003】VF<sub>2</sub>、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、および式

【0004】

【化7】



【0005】【式中、n=2~12】で表されるペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルのコポリマーは、英国特許第1,145,445号に開示されている。これらの組成物は、高分子量生成物であり、この生成物は、室温で固体であり、温度50℃で開始剤として過硫酸アンモニウムを用いる乳化共重合によって製造される。これらの組成物は高分子量であるので、低温度で硬化された無溶剤のシーラント中ではこれらの使用は許されない。

【0006】HFPに対するVF<sub>2</sub>の割合が70:30~45:55の範囲であることを特徴とする分子量1,000~22,000である、低分子量のVF<sub>2</sub>とHFPのコポリマーも、よく知られている。例えば、米国特許第3,069,401号では、温度100~250℃でペルオキシ開始剤の存在下で、VF<sub>2</sub>/HFPコポリマーの製造を開示している。そのような組成物は、フルオロカーボンエラストマー中での可塑剤として有用であり、そこではその組成物は、加工処理方法を改善するように機能する。低分子量のコポリマーは、150℃を超える温度で、フルオロカーボンエラストマーと、共に加硫される。そのような組成物は、ゴム状マテリアルを生

成するのに周囲温度では硬化できず、従ってこれらは、低温度適用で設計されたシーラントおよびコーティングでの使用に適していない。

【0007】室温で液体のヨウ素含有VF<sub>2</sub> コポリマーは、VF<sub>2</sub> と1つ以上の他のフルオロオレフィンの共重合によって得ることができる。ここでいう他のフルオロオレフィンには、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ペルフルオロシクロブチレン、ペルフルオロ（メチルビニル）エーテル、ペルフルオロ（エチルビニル）エーテルまたはペルフルオロ（プロピルビニル）エーテルのようなものがある。そのような液体コポリマーは、米国特許第4,361,678号に記載されている。これらのコポリマーは、VF<sub>2</sub> 10~90（好ましくは40~80）モル%および末端ヨウ素を含み、そして分子量900~10,000である。これらは、有機過氧化物、ポリヒドロキシ化合物、およびポリアミンによって架橋される。ところが、架橋工程は、100℃で行われ、室温硬化は適応されない。加えて、米国特許第4,361,678号に開示されている方法では低収率という結果を得る。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】低温で硬化性を有し、耐熱性および耐蝕性シーラント、ならびに保護コーティングの成分として有用なエラストマーを与える、つまり、低温で、ゴム状マテリアルを形成するような硬化性を有するフッ化ビニリデンの低分子量コポリマーおよびその製造方法を提供すること。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明は、(1) 数平均分子量2,500~15,000を有する低分子量のフッ化ビニリデンコポリマーを含有する組成物であり、このコポリマーは、

a) フッ化ビニリデン、b) 式

#### 【0010】

【化8】 $-CF_2CFQ-$

【式中、Q=F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>、またはOCF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>】の第二のコモノマー単位、c) 式

#### 【0011】

【化9】 $-CF_2CFOR_1'-$

【式中、R<sub>1</sub>'=(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOR、R=C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル】を有する第三のコモノマー単位の共重合単位を有し、そしてこのフッ化ビニリデン、第二のコモノマー、および第三のコモノマーの共重合単位のモル比が、それぞれ(15~120):(3.5~32.5):(1.5~4.0)であることを特徴とする組成物、および、(2) 数平均分子量2,500~1

5,000を有する低分子量のフッ化ビニリデンコポリマーの製造方法であり、このコポリマーが、

a) フッ化ビニリデン、b) 式

#### 【0012】

【化10】 $-CF_2CFQ-$

【式中、Q=F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>、またはOCF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>】の第二のコモノマー単位、c) 式

#### 【0013】

10 【化11】 $-CF_2CFOR_1'-$

【式中、R<sub>1</sub>'=(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOR、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOR、R=C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル】を有する第三のコモノマー単位の共重合単位を有し、そしてこのフッ化ビニリデン、第二のコモノマー、および第三のコモノマーの共重合単位のモル比が、それぞれ(15~120):(3.5~32.5):(1.5~4.0)であり、式

#### 【0014】

【化12】

20  $[C_2F_5(CF_2OC(CF_3)F)_xCOO]_2$

【式中、x=1~3】の開始剤の存在下、温度20~100℃で、不活性溶剤中で溶液中のフッ化ビニリデン、および第二、第三コモノマーを接触させる工程を備えており、フッ化ビニリデン、前記第二のコモノマー、および前記第三のコモノマーのモル比は、1:(1.2~0.1):(0.02~0.1)であることを特徴とする製造方法、を提供することである。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の組成物は、低分子量のフッ化ビニリデンのコポリマーであり、室温で流体であり、溶剤なし、または少量の溶剤で使用でき、優れた耐燃料油性および耐薬品性を有するシーラントおよびコーティングを製造するのに使用される。加えて、コポリマーは、周囲温度を含む比較的低温で硬化性があり、成形品を製造するのに用いられる。無溶剤のシーラントが、望ましい。その理由は、溶剤の存在によって、収縮および巣が生じるからである。そのような問題は、加硫が高められた温度で起こるときに顕著となる。

【0016】本発明のコポリマーは、フッ化ビニリデン、ハロゲン化されたオレフィンまたはフッ素化されたエーテルである第二のコモノマー、およびフッ素化されたエステルである第三のコモノマーのターポリマーである。第二のコモノマーは、塩素化されたまたはフッ素化された1,1,2-トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（メチルビニル）エーテル、ペルフルオロ（エチルビニル）エーテル、またはペルフルオロ（プロピルビニル）エーテルである。第三のコモノマーは、エステル部分を有するペルフルオロビニルエーテルの誘導体である。これらのコモノマーは、硬化サイトとして働き、式



【0017】

【化13】 $\text{CF}_2\text{CFOR}_1'\text{F}$ 

【式中、 $\text{R}_1' = (\text{CF}_2)_n, \text{COOR}, (\text{CF}_2)_n, \text{COOR}, (\text{CF}_2)_n, \text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOR}, \text{R} = \text{C}_1 \sim \text{C}_n$ 、アルキル]で表される化合物よりなる群から選ばれる。そのようなモノマーの特に好ましい例は、 $\text{CF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_n, \text{COOCH}_3, \text{CF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_n, \text{COOCH}_3$ 、および $\text{CF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_n, \text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ である。

【0018】本発明のポリマーの数平均分子量は、2、500~15,000、好ましくは3,000~7,000である。15,000を超える数平均分子量を有するコポリマーは、溶剤なしでコーキング材として用いるには高すぎる粘度を有する。

【0019】コポリマーは、遊離ラジカル開始剤の存在下で不活性溶媒中、バッチ方法または連続方法によって製造される。例えば、一つの好ましい方法は、フッ化ビニリデンおよび前述した第二のモノマーと第三のモノマーを、構造式

【0020】

【化14】

$$[\text{C}_2\text{F}_5(\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F})_x\text{COO}]_n$$

【式中、 $x=1\sim 3$ ]で表されるビスー（ペルフルオロポリオキサアルカノイル）過酸化物のような過酸化物開始剤の存在下で、接触させる工程を含む。ターポリマーの製造に用いるのに適している他の過酸化物開始剤は、一般式

【0021】

【化15】 $[\text{R}_1\text{COO}]_n$ 

【式中、 $\text{R}_1$ は、ペルフルオロクロロアルキルラジカルまたはペルフルオロクロロシクロアルキルラジカルである。】で表されるこれらの過酸化物を含む。

【0022】攻撃的な媒体、例えば、ガス状のフッ素に対する改善された耐性をもつコポリマーを得るために、式

【0023】

【化16】 $\text{R}_1\text{Br}_x$ 

【式中、 $x=1$ または2、 $\text{R}_1$ は、ペルフルオロ化されたアルキルラジカル]で表される連鎖移動剤の存在下で重合化を行うことが好ましい。好ましくは、連鎖移動剤は、1,2-ジプロモテトラフルオロエタンである。一般に、1,2-ジプロモテトラフルオロエタンは、モノマーに対する臭素化されたテトラフルオロエタンのモル比が、(0.2~2.2):1であるような量で存在する。

【0024】反応は、攪拌しながら0.8MPa以下の圧力で行われる。反応時間4~6時間は、通常十分で、収率70~90%が、通常達成される。

【0025】共重合反応での開始剤として使用するのに適切なビスー（ペルフルオロポリオキサアルカノイル）

過酸化物は、A.S.SibertおよびD.SwernによってAnalytical Chemistry, 30, No. 3, 385 (1958)に記載された方法で製造される。この方法は、酸フッ化物と過酸化水素を水酸化カリウムの存在下で $\text{CF}_3\text{C}-113$ 中、 $-10^\circ\text{C}$ で反応させる工程からなる。

【0026】ターポリマーは、硬化サイトとして働くエステル部分を含む。ポリアミンは、周囲温度で、ポリマーを架橋するのに有用である。適切なポリアミンは、キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびジエチレントリアミンのような、脂肪族および脂肪芳香族ジアミンおよびポリアミンを含む。一般に、約3~8部のポリアミン硬化剤は、ポリマー100部あたりに対して有用である。硬化は、周囲温度で、数時間にわたって起こる。例えば、ターポリマーは、5~20分内で、ポリアミン硬化剤と混合される。得られた混合物は、ほぼ18~24時間の間に例えば10MPaの圧力下に保持された型に導入される。室温で170時間までのより長い期間が、架橋ネットワークをより十分に発展させるのに適用される。

【0027】本発明の硬化されたポリマーは、コーティングまたは接着配合物の成分としての使用に適している。そのような用途に利用するとき、ポリマー組成物は、充填剤、酸化防止剤、オゾン亀裂防止剤、溶剤、遅延剤、耐蝕性添加剤、顔料、および接着剤樹脂のような種々の慣用の添加剤と配合される。一般に、そのような添加剤は、ポリマー100部あたり1~150部、好ましくはポリマー100部あたり5~50部の量で存在する。種々の添加剤と混合する際の組成物の可使時間は、一般に、室温で8時間より少ないことはない。コポリマー配合物が、コーティング用途で用いられたとき、コポリマー配合物は、ブラシ、スプレーを用いて、または浸漬することによって塗布される。例えば、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5)_n\text{CH}_2\text{OH}$ 【式中、 $n$ は1~4である。】のようなフッ素化されたアルコールは、特に、本発明の液体コポリマーに対して遅延剤として用いられ、可使時間を調節したり、物性を高めるのに用いられる。そのようなフッ素化されたアルコールが存在するとき、可使時間は、典型的に、引張り強さを失うことなしに数オーダーの規模に拡大される。

【0028】

【実施例】本発明は、次の実施例で説明され、そのなかで特に断りのない限り全ての部は、重量である。

【0029】〈テスト方法〉数平均分子量は、ペンタフルオロクロロベンゼン中に測定された量のコポリマーを溶解させることによって、沸点法で決定された。

【0030】コポリマーの動粘度は、ヘブラー粘度計で測定された。

【0031】 $^{19}\text{F}$ NMRスペクトルは、使用振動数476MHzを用いてAM-500Brucker装置に記録された。コポリマーのNMRスペクトルは、ヘキサフ

ルオロベンゼン中で使用された。

【0032】〈実施例1〉フッ化ビニリデン ( $\text{VF}_2$ ) 37.6g (0.59モル)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 51.8g (0.345モル)、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$  (PFVE-I) 19.0g (0.047モル)、Freon113 (登録商標) 冷媒 (E.I. DuPont de Nemours & Co より入手) 中の式

【0033】

【化17】

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOO}]_2$

のビス (ペルフルオロポリオキサアルカノイル) 過酸化物の0.34M溶液110ml (0.037モル)、および追加のFreon113 (登録商標) 234gの混合物が、排気され冷却された圧力反応器に挿入された。この反応器は、ステンレス鋼で被覆されており、容量が0.5リットルで、攪拌機を設けていた。 $\text{VF}_2$  : HFP : PFVE-Iのモル比は、1 : 0.59 : 0.079であり、モノマーの総量に対する過酸化物のモル比は、0.038 : 1であった。重合化は、温度40℃で行われた。初期圧力は、0.7MPaであり、5時間の経過で0.18MPaに減少した。圧力降下が、終了した後、反応塊は、1時間にわたって40℃で攪拌され、回転蒸発器のフラスコに排出された。溶剤および揮発物は、圧力3~5mmHgの減圧下で取り除かれ、同時に、フラスコの内容物を徐々に加熱し、150℃にした。コポリマー生成物は、150~160℃で1時間にわたって減圧下で加熱された。粘性の半透明な液体のコポリマーは、検量して98gを得られた。このことは、収率91%ということである。コポリマーは、50℃での動粘度 ( $\eta$ ) 45Pa.s、数平均分子量 ( $M_n$ ) 4100であった。コポリマー生成物は、 $\text{VF}_2$ 、HFP、PFVE-Iおよび $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ の共重合単位より構成されており、そのモル比は4.40 : 1.0 : 0.34 : 0.32であるということが、 $^{19}\text{F}$ NMR分析よりわかった。これは、 $(\text{VF}_2)_{27.2}$  (HFP)<sub>8.2</sub> (PFVE-I)<sub>2.1</sub> および $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ -末端基1.98の共重合単位を有するコポリマーに一致する。この組成物のポリマーに対して重量%で計算された組成は、C : 29.9、F : 65.4、H : 1.49である。実測値はC : 30.3、F : 65.2、H : 1.4である。

【0034】〈実施例2〉 $\text{VF}_2$  40.8g (0.64モル)、HFP 57.4g (0.38モル)、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$  (PFVE-I) 6.24g (0.02モル)の混合物は、Freon113 (登録商標) 冷媒中の式

【0035】

【化18】

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOO}]_2$

の過酸化物の0.23M溶液31.8ml (0.0073モル)の存在下で共重合された。この反応混合物はまた、追加のFreon113 (登録商標) 386gを含んでいた。反応条件は、実施例1に記載したのとほぼ等しかった。 $\text{VF}_2$  : HFP : PFVE-Iのモル比は、1 : 0.60 : 0.031であり、モノマーの総量に対する過酸化物のモル比は、0.007 : 1であった。共重合化は、4時間にわたって温度30℃で行われ、コポリマーグリース生成物80gが単離され、 $M_n$  15,000、収率77%であった。コポリマー生成物は、 $\text{VF}_2$ 、HFP、PFVE-Iおよび $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ の共重合単位より構成されており、そのモル比は3.71 : 1.0 : 0.12 : 0.06であるということが、 $^{19}\text{F}$ NMR分析よりわかった。これは、 $(\text{VF}_2)_{120.7}$  (HFP)<sub>32.5</sub> (PFVE-I)<sub>3.9</sub> および $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ -末端基1.95の共重合単位を有するコポリマーに一致する。この組成物のポリマーに対して重量%で計算された組成は、C : 31.0、F : 65.4、H : 1.69である。実測値はC : 31.3、F : 65.9、H : 1.6である。

【0036】〈実施例3〉 $\text{VF}_2$  40.4g (0.63モル)、HFP 56.6g (0.38モル)、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$  (PFVE-I) 10.8g (0.035モル)の混合物は、Freon113 (登録商標) 冷媒中の式

【0037】

【化19】

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOO}]_2$

の過酸化物の0.355M溶液44.8ml (0.016モル)の存在下で共重合された。この反応混合物はまた、追加のFreon113 (登録商標) 341gおよび1,2-ジプロモテトラフルオロエタン59.8g (0.23モル)を含んでいた。反応条件は、実施例1に記載したのとほぼ等しかった。 $\text{VF}_2$  : HFP : PFVE-Iのモル比は、1 : 0.60 : 0.056であり、モノマーの総量に対する過酸化物のモル比は、0.015 : 1であり、モノマーの総量に対するジプロモテトラフルオロエタンのモル比は、0.22 : 1であった。共重合化は、4時間にわたって温度40℃で行われた。初期圧力0.75MPaは、0.18MPaに減少し、より低圧に達した後、反応塊は、40℃で追加の1時間攪拌された。実施例1に記載されたように溶剤および揮発物をほぼ取り除いた後、粘性の半透明な液体のコポリマー生成物83gが単離され、 $M_n$  5500、収率77%であった。コポリマーは、50℃での動粘度 ( $\eta$ ) 62Pa.sを有した。コポリマー生成物は、 $\text{VF}_2$ 、HFP、PFVE-Iおよび $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ の共重合単位より構成されており、そのモル比は3.32 : 1.0 : 0.25 : 0.09であ

ることが、 $^{19}\text{F}$ NMR分析よりわかった。これは、 $(\text{VF}_2)_{37.2}(\text{HFP})_{11.2}(\text{PFVE-I})_{2.8}$  および  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ -末端基1.01の共重合単位を有するコポリマーに一致する。加えて、元素分析によって、コポリマーがBr1.5重量%を含むとわかった。この組成物のポリマーに対して重量%で計算された組成は、C:29.8、F:64.2、H:1.50である。実測値はC:29.2、F:64.3、H:1.6である。

【0038】〈実施例4〉実施例3の方法を用いて、V 10  $\text{F}_2$  38.7g (0.60モル)、ペルフルオロ(プロピルビニル)エーテル(PFVE)94.6g (0.36モル)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{COOCH}_3$  (PFVE-I) 14.7g (0.048モル)の混合物は、Freon113 (登録商標) 冷媒中の式

【0039】

【化20】

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{-FCOO}]_2$

の過酸化物の0.31M溶液48.8ml (0.015モル)の存在下で共重合された。この反応混合物はまた、追加のFreon113 (登録商標) 248gおよび1,2-ジブロモテトラフルオロエタン57.7g (0.22モル)を含んでいた。 $\text{VF}_2$ :PPVE:PFVE-Iのモル比は、1:0.59:0.079であり、モノマーの総量に対する過酸化物のモル比は、0.015:1であり、モノマーの総量に対するジブロモテトラフルオロエタンのモル比は、0.22:1であった。共重合化は、4時間にわたって温度40°Cで行われた。実施例3に記載されたように溶剤および揮発物をほぼ取り除いた後、コポリマーグリース生成物120gが単離され、 $M_n$  8400、収率81%であった。コポリマーは、50°Cでの動粘度( $\eta$ )92Pa・sを有していた。コポリマー生成物は、 $\text{VF}_2$ 、PPVE、PFVE-Iおよび $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ の共重合単位より構成されており、そのモル比は2.33:1.0:0.13:0.06であるということが、 $^{19}\text{F}$ NMR分析よりわかった。これは、 $(\text{VF}_2)_{40.9}(\text{PPVE})_{17.8}(\text{PFVE-I})_{2.3}$  および  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ -末端基1.05の共重合単位を有するコポリマーに一致する。加えて、元素分析によって、コポリマーがBr0.9重量%を含むとわかった。この組成物のポリマーに対して重量%で計算された組成は、C:27.4、F:65.8、H:1.05である。実測値はC:27.9、F:65.3、H:1.2である。

【0040】〈実施例5〉実施例3の方法を用いて、V  $\text{F}_2$  42.8g (0.67モル)、HFP59.4g (0.40モル)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{COOCH}_3$  (PFVE-II) 17.5g (0.043モル)の混合物は、Freon113 (登録商標) 冷媒中 50

の式

【0041】

【化21】

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOO}]_2$

の過酸化物の0.355M溶液23.4ml (0.008モル)の存在下で共重合された。この反応混合物はまた、追加のFreon113 (登録商標) 258gおよび1,2-ジブロモテトラフルオロエタン203g (0.78モル)を含んでいた。 $\text{VF}_2$ :HFP:PFVE-Iのモル比は、1:0.59:0.064であり、モノマーの総量に対する過酸化物のモル比は、0.0072:1であり、モノマーの総量に対するジブロモテトラフルオロエタンのモル比は、0.7:1であった。共重合化は、6時間にわたって温度25°Cで行われた。実施例3に記載されたように溶剤および揮発物をほぼ取り除いた後、粘性の半透明な液体のコポリマー生成物89gが単離され、 $M_n$  4500、収率77%であった。コポリマーは、50°Cでの動粘度( $\eta$ )51Pa・sを有していた。コポリマー生成物は、 $\text{VF}_2$ 、HFP、PFVE-Iおよび $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ の共重合単位より構成されており、そのモル比は3.28:1.0:0.32:0.07であるということが、 $^{19}\text{F}$ NMR分析よりわかった。これは、 $(\text{VF}_2)_{27.9}(\text{HFP})_{8.6}(\text{PFVE-I})_{2.7}$  および  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]$ -末端基0.59の共重合単位を有するコポリマーに一致する。加えて、元素分析によって、コポリマーがBr2.5重量%を含むとわかった。この組成物のポリマーに対して計算された組成は、C:29.3、F:63.7、H:1.42である。実測値はC:29.8、F:64.0、H:1.5である。

【0042】〈実施例6〉実施例3の方法を用いて、V  $\text{F}_2$  40.1g (0.63モル)、HFP55.8g (0.37モル)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$  (PFVE-III) 25.4g (0.060モル)の混合物は、Freon113 (登録商標) 冷媒中の式

【0043】

【化22】

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOO}]_2$

の過酸化物の0.375M溶液21.2ml (0.008モル)の存在下で共重合された。この反応混合物はまた、1,2-ジブロモテトラフルオロエタン401g (1.54モル)を含んでいた。 $\text{VF}_2$ :HFP:PFVE-IIIのモル比は、1:0.59:0.096であり、モノマーの総量に対する過酸化物のモル比は、0.0075:1であり、モノマーの総量に対するジブロモテトラフルオロエタンのモル比は、1.46:1であった。共重合化は、6時間にわたって温度25°Cで行われた。実施例3に記載されたように溶剤および揮発物

をほぼ取り除いた後、粘性の半透明な液体のコポリマー生成物90gが単離され、 $M_n$  2500、収率74%であった。コポリマーは、50℃での動粘度( $\eta$ ) 12 Pa・sを有していた。コポリマー生成物は、VF<sub>2</sub>、HFP、PFVE-IIIおよび[C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)]の共重合単位より構成されており、そのモル比は4.30:1.0:0.50:0.06であるということが、<sup>19</sup>F NMR分析よりわかった。これは、

(VF<sub>2</sub>)<sub>18.0</sub>(HFP)<sub>3.5</sub>(PFVE-III)<sub>1.7</sub>および[C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)]-末端基0.21およびBr末端基1.75の共重合化された単位を有するコポリマーに一致する。加えて、元素分析によって、コポリマーがBr 5.6重量%を含むとわかった。この組成物のポリマーに対して重量%で計算された組成は、C:28.2、F:60.2、H:1.40である。実測値はC:28.5、F:60.1、H:1.4である。

【0044】〈実施例7〉実施例3の方法を用いて、VF<sub>2</sub> 40.8g (0.64モル)、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE) 53.0g (0.32モル)、CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>(PFVE-I) 14.6g (0.048モル)の混合物は、Freon 113 (登録商標)冷媒中の式

【0045】

【化23】

[C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>OC(CF<sub>3</sub>)FCOO]<sub>2</sub>

の過酸化物の0.145M溶液13.8ml (0.002モル)の存在下で共重合された。この反応混合物はまた、1,2-ジプロモテトラフルオロエタン580g

(2.23モル)を含んでいた。VF<sub>2</sub>:PMVE:PFVE-Iのモル比は、1:0.50:0.075であり、モノマーの総量に対する過酸化物のモル比は、0.0002:1であり、モノマーの総量に対するジプロモテトラフルオロエタンのモル比は、2.22:1であった。共重合化は、4時間にわたって温度30℃で行われた。実施例3に記載されたように溶剤および揮発物をほぼ取り除いた後、粘性の半透明な液体のコポリマー生成

物77gが単離され、 $M_n$  4800、収率71%であった。コポリマーは、50℃での動粘度( $\eta$ ) 53 Pa・sを有していた。コポリマー生成物は、VF<sub>2</sub>、PMVE、およびPFVE-Iの共重合単位より構成されており、そのモル比は2.66:1.0:0.14であるということが、<sup>19</sup>F NMR分析よりわかった。これは、

(VF<sub>2</sub>)<sub>31.9</sub>(PMVE)<sub>12.6</sub>(PFVE-I)<sub>1.7</sub>およびBr末端基1.98の共重合単位を有するコポリマーに一致する。加えて、元素分析によって、コポリマーがBr 3.3重量%を含むとわかった。この組成物のポリマーに対して重量%で計算された組成は、C:28.4、F:61.2、H:1.43である。実測値はC:29.2、F:61.0、H:1.5である。

【0046】〈コポリマー加硫〉実施例1~7のコポリマー生成物は、室温で、ポリマー100部あたり3~8部の脂肪族または脂肪芳香族ジアミンおよびポリアミンの添加によって硬化される。実施例1~7のコポリマーはそれぞれ、3~5分間にわたって室温でキシリレンジアミン(メタおよびパラ異性体を75:25で混合したもの)硬化剤を4~7重量部とそれぞれ混合された。実施例2および4のコポリマーの場合、酢酸エチル10~20部が、追加的に存在した。そうして、組成物は、型の中に置かれ、18~24時間にわたって室温で圧力10 MPaの条件下に保たれた。このようにして得られた加硫物は、ゴム状マテリアルであり、室温で120~170時間経ったのち、または70℃で簡単な熱サイクルの間、最大の物理力学的特性に達した。硬化された組成物の物理力学的テストの結果は、表1に示す。1,2-ジプロモテトラフルオロエタンの存在下で調製された実施例3~7のコポリマーは、実施例1および5のポリマーに対してゲージ圧力0.05 MPa、20℃に120時間にわたってさらされた結果によって説明されたようにガス状のフッ素に対して増加された耐性を示す。結果は、表2に示す。

【0047】

【表1】

組 成 物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
M <sub>n</sub>	4,100	15,000	5,500	8,400	4,500	2,500	4,800
アミン <sup>1</sup> (phr)	7	4	7	5	7	7	7
溶媒 <sup>2</sup> (phr)	-	20	-	10	-	-	-
25℃で24時間経過後の特性							
引張り強さ T <sub>b</sub> (MPa)	2.0	1.5	2.3	1.4	2.7	1.5	1.3
破断点伸び E <sub>b</sub> (%)	210	300	250	250	220	270	290
25℃で170時間経過後の特性							
引張り強さ T <sub>b</sub> (MPa)	3.7	4.5	3.5	3.7	4.0	2.9	3.0
破断点伸び E <sub>b</sub> (%)	190	180	180	200	185	160	170

<sup>1</sup> キシリレン ジアミン<sup>2</sup> 酢酸エチル

【0048】

\* \* 【表2】

組 成 物	実施例1	実施例5
初 期 特 性		
引張り強さ T <sub>b</sub> (Mpa)	3.7	4.0
破断点伸び E <sub>b</sub> (%)	190	185
フッ素化にさらした後の特性		
引張り強さ T <sub>b</sub> (Mpa)	1.9	4.5
破断点伸び E <sub>b</sub> (%)	250	180

【0049】

※を提供することにより、耐熱性および耐蝕性シーラン

【発明の効果】前記の通り、本願発明において、エステル、ならびに保護コーティングの成分として有用なエラストマーを製造できる。

分子重低フッ化ビニリデンコポリマーおよびその製造方法※

フロントページの続き

(72)発明者 ヴアレリヤ イヴァノーヴナ スコブリコ  
ーヴァ

ロシア 199178 セント ペテルスブルグ  
15ティーエイチ リニヤ ヴィ. オー.  
34 アパートメント 4-6

(72)発明者 ヴィタリ イラクリエヴィッチ プルトセ  
ラツェ

ロシア 190008 セント ペテルスブルグ  
ユーエル. パステローヴァ 3 アパー  
トメント 16

(72)発明者 イゴール ウラジミロヴィッチ ココチン  
ロシア 192238 セント ペテルスブルグ

ブカレストスカヤ ユーエル. 94 ヒル  
ディング 2 アパートメント 34

(72)発明者 レヴ ミコライエヴィッチ センユショブ  
ロシア 196135 セント ペテルスブルグ

ユーエル. レンソヴェタ 10 アパート  
メント 241

(72)発明者 アルバートス ヴァン クリーフ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州  
ウィルミントン シルバーサイド ロード  
2003

(72)発明者 タチアナ イヴァノーヴナ ラプトセヴァ  
ロシア 196128 セント ペテルスブルグ

ノヴォイツマイロフスキー ビーアー  
ル. 4 アパートメント 210

(72)発明者 ナディエツダ イェゴロヴナ チュラノ  
ヴァ  
ロシア 198302 セント ペテルスブルグ  
ビーアール. マルシャラ カザコヴァ  
5 ビルディング 1 アパートメント  
340

(72)発明者 ミカイル ヴァシリエヴィッチ ツウラヴ  
レフ  
ロシア 197101 セント ペテルスブルグ  
ユーエル. ボルシャヤ プシャルスカヤ  
54 アパートメント 48